

COMPOSITION AND METHOD FOR TEMPORARY FIXING OF PART BY USING THE SAME

Publication number: JP2007009131 (A)

Publication date: 2007-01-18

Inventor(s): OSHIMA KAZUHIRO; KANAI TOMOYUKI +

Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK +

Classification:


- international: *C09J11/04; C09J11/06; C09J125/06; C09J133/12; C09J201/00; C09J4/02; C09J11/02; C09J125/00; C09J133/06; C09J201/00; C09J4/02*

- European:

Application number: JP20050194752 20050704

Priority number(s): JP20050194752 20050704

Also published as:

 CN101213225 (A)

Abstract of JP 2007009131 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a temporary fixing method for the processing of an optical part and a composition suitable for the method. ; SOLUTION: The composition contains (A) a polyfunctional (meth)acrylate, (B) a monofunctional (meth)acrylate, (C) a photopolymerization initiator, (D) a polar organic solvent and (E) a particulate substance insoluble in the components (A) to (D). Preferably, the component (E) has spherical form and is more preferably one or more materials selected from crosslinked polymethyl methacrylate particles, crosslinked polystyrene particles and spherical silica particles, and the component (D) is one or more materials selected from methanol, ethanol, isopropyl alcohol and n-butanol. The temporary fixing method for a part comprises the bonding and temporary fixing of the part with the composition, the processing of the temporarily fixed part and the immersion of the processed part in hot water of ≤ 90 [deg.] C to remove the cured material of the composition. ; COPYRIGHT: (C)2007,JPO&INPIT

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-9131

(P2007-9131A)

(43) 公開日 平成19年1月18日(2007.1.18)

(51) Int. Cl. C09 J 201/00 (2006.01) C09 J 4/02 (2006.01) C09 J 11/06 (2006.01) C09 J 133/12 (2006.01) C09 J 125/06 (2006.01)	F I C O 9 J 201/00 C O 9 J 4/02 C O 9 J 11/06 C O 9 J 133/12 C O 9 J 125/06 テーマコード (参考) 4 J O 4 O
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2005-194752 (P2005-194752) (22) 出願日 平成17年7月4日 (2005.7.4)	(71) 出願人 000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー (72) 発明者 大島 和宏 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社渋川工場 (72) 発明者 金井 朋之 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社渋川工場 Fターム (参考) 4J040 DB032 DF052 FA141 FA142 FA212 FA231 FA261 FA271 FA281 FA291 GA01 HA306 HB09 HB19 JA03 JB08 KA03 KA13 KA23 KA42 PA20 PA32 PA42

(54) 【発明の名称】 組成物及びそれを用いる部材の仮固定方法

(57) 【要約】

【課題】 光部材加工時の仮固定方法とそれに好適な組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 多官能(メタ)アクリレート、(B) 単官能(メタ)アクリレート、(C) 光重合開始剤、(D) 極性有機溶剤、(E) (A)～(D)に溶解しない粒状物質を含有することの特徴する組成物であり、好ましくは、(E)が球状であり、より好ましくは粒子架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、及び球状シリカ粒子からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする前記組成物であり、また、(D)がメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする前記組成物。また、前記組成物を用いて部材を接着仮固定し、該仮固定された部材を加工後、該加工された部材を90℃以下の温水に浸漬して、前記組成物の硬化体を取り外すことを特徴とする部材の仮固定方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 多官能(メタ)アクリレート、(B) 単官能(メタ)アクリレート、(C) 光重合開始剤、(D) 極性有機溶媒、並びに(E) 前記(A)～(D)に溶解しない粒状物質、を含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

(E) が球状であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

(E) 粒状物質が架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、及び球状シリカ粒子からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の組成物

10

【請求項 4】

(D) がメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及び n-ブタノールからなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】

(A) 及び(B) がいずれも疎水性であること特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

(A) を 1～50 質量部、(B) を 5～95 質量部、(C) を 0.1～20 重量部、(D) を 0.1～10 質量部、(E) を 0.5～10 質量部、含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の組成物からなることを特徴とする接着剤。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて、仮固定してなる構造体。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて、部材を仮固定し、該仮固定された部材を加工後、該加工された部材を 90℃以下の温水中に浸漬して、前記組成物の硬化体を取り出すことを特徴とする部材の仮固定方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、いろいろな部材を加工するに際しての仮固定方法であり、またそれに好適な樹脂組成物と接着剤に関し、より詳細には、光学用部材を加工するに際して当該部材を仮固定する方法と、当該用途に好適な光硬化性接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

光学レンズ、プリズム、アレイ、シリコンウエハ、半導体実装部品等の仮固定用接着剤としては、両面テープやホットメルト系接着剤が使用されており、これらの接着剤にて接合または積層した部材を、所定の形状に切削加工後、接着剤を除去し、加工部材を製造することが行われる。例えば、半導体実装部品では、これらの部品を両面テープにて基材に固定した後、部品を所望の形状となるように切削加工を行い、更に両面テープに紫外線を照射することで部品からの剥離を行う。また、ホットメルト系接着剤の場合には、部材同士或いは治具等に部材を接触後、加熱により両者の間隙に接着剤を浸透させた後、部品を所望の形状になるように切削加工を行い、しかる後に有機溶剤中で接着剤の剥離を行う。

40

【0003】

しかし、両面テープの場合には、厚みについて精度を出すのが困難であったり、接着強度が弱いために部品加工時のチッピング性が劣ったり、100℃以上の熱をかけないと剥離できなかったり、また、紫外線照射により剥離させる場合には、被着体の透過性が乏しい

50

と剥離できないという問題があった。

【0004】

ホットメルト系接着剤の場合には、接着時に100℃以上の熱をかけなければ貼ることができず、使用できる部材に制約があった。また、剥離時に有機溶剤を使用する必要があり、アルカリ溶剤やハロゲン系有機溶剤の洗浄処理工程が煩雑である他、作業環境的にも問題となっていた。

【0005】

これら従来技術の欠点を解決するために、水溶性ビニルモノマー等の水溶性化合物を含有する仮固定用の光硬化型もしくは加熱型接着剤が提案されている。しかし、これらの接着剤組成物では、水中での剥離性は解決されるのに対し、部品固定時の接着強度が低く、切削加工後の部材の寸法精度に乏しい課題があった。また、特定の親水性の高い(メタ)アクリレートの使用により接着性向上させるとともに、膨潤や一部溶解によって剥離性を向上させた仮固定用接着剤も提案されているが、切削加工時には、部品とブレードやダイヤモンドカッター等の切削治具との摩擦熱を発生するため大量の水で冷却させて行うため、上記の親水性の高い組成物では、切削時に硬化物が膨潤し柔軟になるため、より高い寸法精度に到達できないという問題があるし、剥離した部材に一部溶解した硬化物が糊残りするため、外観上問題となっているりるに乏しいター2分を10～60を温水中に浸漬して、膨以上で、(特許文献1、2、3参照)。

【特許文献1】特開平6-116534号公報

【特許文献2】特開平11-71553号公報

【特許文献3】特開2001-226641号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

切削加工後の部材の寸法精度を向上させるために、疎水性で高接着強度であり、しかも水中での剥離性に優れ、また、剥離後部材に糊残りのない、環境的にも作業性に優れた光硬化型接着剤が望まれている。

【0007】

本発明者は、従来技術の問題点を解決するためにいろいろ検討した結果、特定の(メタ)アクリルモノマーを用い、これを組み合わせるとともに特定の極性有機溶媒と特定の粒状物質を配合することにより、高接着強度でしかも温水中での剥離性の良好な組成物が得られ、これが本目的を達成するものであるとの知見を得て、発明を完成するに至ったものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の要旨を有するものである。

1. (A)多官能(メタ)アクリレート、(B)単官能(メタ)アクリレート、(C)光重合開始剤、(D)極性有機溶媒、並びに(E)前記(A)～(D)に溶解しない粒状物質、を含有すること特徴する組成物。

2. (E)が球状であることを特徴とする前記1の組成物。

3. (E)粒状物質が架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、及び球状シリカ粒子からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする前記1又は2記載の組成物

4. (D)がメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びn-ブタノールからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の組成物。

5. (A)及び(B)がいずれも疎水性であること特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の組成物。

6. (A)を1～50質量部、(B)を5～95質量部、(C)を0.1～20重量部、(D)を0.1～10質量部、(E)を0.5～10質量部、含有すること特徴とする

10

20

30

40

50

前記 1～5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

7. 前記 1～6 のいずれか 1 項に記載の組成物からなることを特徴とする接着剤。

8. 前記 1～6 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて、仮固定してなる構造体。

9. 前記 1～6 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて、部材を仮固定し、該仮固定された部材を加工後、該加工された部材を 90℃以下の温水中に浸漬して、前記組成物の硬化体を取り出すことを特徴とする部材の仮固定方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の組成物は、その組成に光硬化性を有し、可視光または紫外線によって硬化する。このために、従来のホットメルト接着剤に比べ、省力化、省エネルギー化、作業短縮の面で著しい効果が得られる。また、その硬化体は、加工時に用いる切削水などに接触しても高い接着強度を維持できるので、部材の加工時にずれを生じ難く、寸法精度面で優れた部材が容易に得られるという効果が達成できる。更に、当該硬化体は、特に 30℃以上の温水中に接触することで接着強度を低下させ、部材間の或いは部材と治具との接合力を低下するので、容易に部材の回収ができる特徴があり、従来の接着剤の場合に必要とされていない高価で、発火性の強い、或いは人体に有害なガスを発生する有機溶媒を用いる必要がないという格段の効果が得られる。更に、特定の好ましい組成範囲の組成物においては、硬化体が 30℃以上の温水中に接触して膨潤し、フィルム状に部材から回収できるので、作業性に優れるという効果が得られる。

【0010】

本発明の部材の仮固定方法は、前述した通りに、30℃以上の温水中に接触することで接着強度を低下させる組成物を用いているので、温水中に接触させるのみで容易に部材の回収ができる特徴があり、従来の接着剤の場合に比べ、高価で、発火性の強い、或いは人体に有害なガスを発生する有機溶媒を用いる必要がないという格段の効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で使用する (A) 多官能 (メタ) アクリレートとしては、オリゴマー/ポリマーの末端又は側鎖が 2 個以上 (メタ) アクロイル化された多官能 (メタ) アクリレートオリゴマー/ポリマーや 2 個以上の (メタ) アクロイル基を有するモノマーを使用することができる。例えば、多官能 (メタ) アクリレートオリゴマー/ポリマーとしては、1, 2-ポリブタジエン末端ウレタン (メタ) アクリレート (例えば、日本曹達社製 TEA-2000、TEA-1000)、前記水素添加物 (例えば、日本曹達社製 TEAI-1000)、1, 4-ポリブタジエン末端ウレタン (メタ) アクリレート (例えば、大阪有機化学社製 BAC-45)、ポリイソブレン末端 (メタ) アクリレート、ポリエステル系ウレタン (メタ) アクリレート、ポリエーテル系ウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ビス A 型エポキシ (メタ) アクリレート (例えば、大阪有機化学社製ビスコート #540、昭和高分子社製ビスコート VR-77) などが挙げられる。

【0012】

2 官能 (メタ) アクリレートモノマーとして、1, 3-ブチレンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタジエンオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ナンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリストリールジアクリレート、ポリプロピレンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4-メタ) アクリロキシエチルエキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メタ) アクリロキシプロピルエキシフェニル) プロパン、2-ビス (4-メタ) アクリロキシテトラエトキシフェニル) プロパン等が挙げられ、3 官能 (メタ) アクリレートモノマーとしては、トメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス [(メタ) アクリロキシエチル] イソシアヌレート等が挙げられ、4 官能以上の (メタ) アクリレート

モノマーとしては、ジメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリストールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる

【0013】

(A) 多官能（メタ）アクリレートは、疎水性のものがより好ましい。然るに、水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし加工精度が劣る恐れがあるため好ましくない。親水性であっても、その組成物の硬化体が水によって大きく膨潤もしくは一部溶解することがなければ、使用しても差し支えない。

【0014】

(A) 多官能（メタ）アクリレートの添加量は、(A) 及び (B) の合計量 100 質量部中、1～50 質量部が好ましく、特に 5～30 質量部が好ましい。1 質量部以上であれば、組成物の硬化体を温水に浸漬した時に被着物より当該硬化体が剝離する性質（以下、単に「剝離性」という）が十分に助長されるし、組成物の硬化体がフィルム状に剝離することが確保できる。また、50 質量部以下であれば、初期の接着性が低下する恐れもない。

【0015】

(B) 単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 ϵ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド変性アクリレート、フェノール（エチレンオキシド 2 モル変性）アクリレート、フェノール（エチレンオキシド 4 モル変性）アクリレート、パラキシルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキシド 4 モル変性）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキシド 8 モル変性）アクリレート、ノニルフェノール（プロピレンオキシド 2.5 モル変性）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、 β -（メタ）アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、n-（メタ）アクリロイルオキシアルキルヘキサヒドロフタルイミド等が挙げられる。

【0016】

(B) 単官能（メタ）アクリレートは、(A) 同様に疎水性のものがより好ましく、水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし加工精度が劣る恐れがあるため好ましくない。また、親水性であっても、その組成物の硬化体が水によって膨潤もしくは一部溶解することがなければ、使用しても差し支えない。

10

20

30

40

50

【0017】

(B) 単官能(メタ)アクリレートは、(A)及び(B)の合計量100質量部中、5～95質量部が好ましく、10～80質量部が一層好ましい。5質量部以上であれば初期の接着性が低下する恐れもなく、95質量部以下であれば、剥離性が確保でき、組成物の硬化体がフィルム状に剥離する。

【0018】

また、前記(A)及び(B)の配合組成物に、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフオスフェート、ジブチル2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフオスフェート、ジブチル2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフオスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルポリエチレングリコールアシッドフオスフェート等のビニル基又は(メタ)アクリル基を有するリン酸エステルを併用することで、金属面への密着性をさらに向上させることができる。

【0019】

(C) 光重合開始剤としては、可視光線や紫外線の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的にはベンゾフェノン及びその誘導体、ベンジル及びその誘導体、エントラキノン及びその誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン誘導体、ジエトキシアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジフェニルジスルフィド、チオキサントン及びその誘導体、カンファークイノン、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-プロモエチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-メチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸クロライド等のカンファークイノン誘導体、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-等のα-アミノアルキルフェノン誘導体、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド、ベンゾイルジエトキシボスフィンオキサライド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジメチルジフェニルホスフィンオキサライド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジエトキシフェニルホスフィンオキサライド等のアルホスフィンオキサライド誘導体等が挙げられる。光重合開始剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】

光重合開始剤の添加量は、(A)及び(B)の合計100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。より好ましくは3～20質量部が好ましい。0.1質量部以上であれば、硬化促進の効果が確実に得られるし、20質量部以下で十分な硬化速度を得ることができる。より好ましい形態として(C)成分を3質量部以上添加することで、照射量に依存なく硬化可能となり、さらに組成物の硬化体の架橋度が高くなり、切削加工時に位置ずれ等を起こさなくなる点や剥離性が向上する点でより好ましい。

【0021】

本発明において、(D)極性有機溶媒を、(A)、(B)と共に用いることにより、硬化後の組成物が温水と接触して容易に膨潤したりして接着強度が低下する現象を確実に発現させることができる。

【0022】

(D)極性有機溶媒に関しては、その沸点が50℃以上130℃以下であることが好ましい。沸点が前記範囲内の極性有機溶媒を選択する時には、硬化後の組成物が温水と接触し

10

20

30

40

50

て接着強度が低下する現象をより一層確実に発現することができるので好ましい。また、このような極性有機溶媒としては、例えば、アルコール、ケトン、エステル等が挙げられるが、発明者の検討結果に拠れば、このうちアルコールが好ましく選択される。

【0023】

アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、2-エチルブチルアルコール等が挙げられる。さらに、前記アルコールの中でも、好ましくは沸点が120℃以下であるメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、*n*-ブタノールが一層好ましい。

10

【0024】

(D) 極性有機溶媒の添加量は、(A) 及び (B) の合計量100質量部に対して、0.5～10質量部が好ましい。0.5質量部以上であれば剥離性が確保でき、10質量部以下であれば、初期の接着性が低下する恐れもなく、組成物の硬化体がフィルム状に剥離する。

【0025】

本発明に於いては、(E) 前記 (A) ～ (D) に溶解しない粒状物質を、(A) ～ (D) と共に用いることを特徴とし、これにより、硬化後の組成物が一定の厚みを保持できるため、加工精度が向上するとともに、温水と接触して容易に膨潤したりして接着強度が低下する現象を確実に発現することができる。

20

【0026】

(E) (A) ～ (D) に溶解しない粒状物質としては、材質として、一般的に使用される有機、無機粒子いずれでもかまわない。具体的には、有機粒子としては、ポリエチレン粒子、ポリポリプロピレン粒子、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子など挙げられ、無機粒子としてはガラス、シリカ、アルミナ、チタンなどセラミック粒子が挙げられる。

【0027】

(E) (A) ～ (D) に溶解しない粒状物質は、加工精度の向上、つまり接着剤の膜厚の制御の観点から球状であることが好ましく、特に粒状物質の長短径比が0.8～1の範囲の球状のものが好ましい。具体的に、有機粒子としては、メタクリル酸メチルモノマー、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子や無機粒子としては球状シリカが、粒子の変形が少なく、粒径のバラツキによる硬化後の組成物の膜厚が均一になるため好ましく、その中でもさらに粒子の沈降等の貯蔵安定性や組成物の反応性の観点から、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子がより一層好ましい。

30

【0028】

(E) (A) ～ (D) に溶解しない粒状物質の粒子径としては、組成物の硬化物膜厚は部材の種類、形状、大きさ等に応じて、当業者が適宜選択できるが、粒子の平均粒子径で1～300μmが好ましく、特に10～200μmがより好ましい。1μm以上であれば剥離性が確保でき、300μm以下であれば、加工精度が低下しない。また、前記粒子径の分布についてはなるべく狭いことが望ましい。

40

【0029】

(E) (A) ～ (D) に溶解しない粒状物質の添加量は、(A) 及び (B) の合計量100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、特に0.1～10質量部が好ましい。0.1質量部以上であれば硬化後の組成物の膜厚がほぼ一定であり、20質量部以下であれば、初期の接着性が低下する恐れもない。

【0030】

本発明の組成物は、その貯蔵安定性向上のため少量の重合禁止剤を使用することができる。例えば重合禁止剤としては、メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、カテコール、ハイドロキ

50

ノンモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルハイドロキノン、2, 5-ジターシャリーブチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、2, 5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジターシャリーブチル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、クエン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール及び2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

【0031】

これらの重合禁止剤の使用量は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.001~3質量部が好ましく、0.01~2質量部がより好ましい。0.001質量部以上で貯蔵安定性が確保されるし、3質量部以下で良好な接着性が得られ、未硬化になることもない。

10

【0032】

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、一般に使用されているアクリルゴム、ウレタンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンスチレンゴムなどの各種エラストマー、無機フィラー、溶剤、増量材、補強材、可塑剤、増粘剤、染料、顔料、難燃剤、シランカップリング剤及び界面活性剤等の添加剤を使用してもよい。

【0033】

次に、本発明は、90℃以下の温水と接触して接着強度を低下させる組成物を用いて部材を接着し、組成物を硬化して、仮固定し、該仮固定された部材を加工後、該加工された部材を温水に浸漬して硬化した接着剤を取り外す部材の仮固定方法であり、これにより、有機溶剤を用いることなく、光学用部材などのいろいろな部材を加工精度高く加工することができる。

20

【0034】

また、本発明の好ましい実施態様によれば、組成物の硬化体を取り外すときに、硬化体が90℃以下の温水と接触して膨潤し、フィルム状に部材から回収できるようにすることで、作業性に優れるという効果が得られる。

【0035】

本発明の仮固定方法において、前記本発明の組成物からなる接着剤を用いると、前記発明の効果が確実に得られる。

【0036】

本発明の仮固定方法において、前記本発明の組成物で部材を仮固定した構造体は、前記発明の効果が確実に得られる。

30

【0037】

本発明に於いて、適度に加熱した温水、具体的には30℃以上の温水を用いる時、水中での剥離性が短時間に達成でき、生産性の面から好ましい。前記温水の温度に関しては、30℃~90℃、好ましくは40~90℃、の温水を用いると短時間で接着剤の硬化物が膨潤するとともに、組成物が硬化した際に生じる残留歪み応力が解放されるために接着強度が低下し、加え(E)極性有機溶媒の蒸気圧が部材と樹脂組成物の硬化体との剥離力と働き、被着体のフィルム状に接着剤硬化体を取り外すことができるので好ましい。尚、硬化体と水との接触の方法については、水中に接合体ごと浸漬する方法が簡便であることから推奨される。

40

【0038】

本発明において、仮固定する際に用いられる部材の材質に特に制限はなく、紫外線硬化型接着剤として用いる場合には、紫外線を透過できる材料からなる部材が好ましい。このような材質として、例えば、水晶部材、ガラス部材、プラスチック部材が挙げられるので、本発明の仮固定方法は、水晶振動子、ガラスレンズ、プラスチックレンズ及び光ディスクの加工における仮固定に適用可能である。

【0039】

仮固定方法において、接着剤の使用法に関しては、接着剤として光硬化性接着剤を用いる場合を想定すると、例えば、固定する一方の部材又は支持基板の接着面に接着剤を適量塗布し、続いてもう一方の部材を重ね合わせるといった方法や、予め仮固定する部材を多数

50

納層しておき、接着剤を隙間に浸透させて塗布させる方法等で接着剤を塗布した後に、該部材を可視光または紫外線を照射して、光硬化性接着剤を硬化させ部材同士を仮固定する方法等が例示される。

【0040】

その後、仮固定された部材を所望の形状に切断、研削、研磨、孔開け等の加工を施した後、該部材を水好ましくは温水に浸漬することにより、接着剤の硬化物を部材から剥離することができる。

【実施例1】

【0041】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

(実施例1) (A) 多官能(メタ)アクリレートとして、日本曹達社製TE-2000(1, 2-ポリブタジエン末端ウレタンメタクリレート、以下「TE-2000」と略す) 20質量部、ジシクロヘキサンジメチルアクリレート(日本化薬社製KAYARAD R-684、以下「R-684」と略す) 15質量部、(B) 単官能(メタ)アクリレートとして2-(1, 2-シクロヘキサカルボキシミド)エチルアクリレート(東亜合成社製アロニックスM-140、以下「M-140」と略す) 40質量部、フェノールエチレンオキサライド2モル変成アクリレート(東亜合成社製アロニックスM-101A、以下「M-101A」と略す) 25質量部合計100質量部、(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(以下「BDK」と略す) 10質量部、(D) 極性有機溶媒としてイソプロピルアルコール(以下「IPA」と略す) 2質量部、(E) (A)～(D)に溶解しない粒状物質として平均粒子径50 μ mの架橋ポリメタクリル酸メチル粒子(根上工業社製アートパールGR-200、以下「GR-200」と略す) 0.2質量部、重合禁止剤として2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)(以下「MDP」と略す) 0.1質量部添加して組成物を作成した。また、使用した(E) (A)～(D)に溶解しない粒状物質の長短径比を以下に示す評価方法にて求めた結果を表1に示す。得られた組成物を使用して、以下に示す評価方法にて引張せん断接着強さの測定及び剥離試験を行った。それらの結果を表2に示す。

【0043】

(評価方法)

長短径比: (E) (A)～(D)に溶解しない粒状物質の球形度を表す指標として、走査型電子顕微鏡(日本電子社製「JSM-T200」)にて2万倍に接写した粒子像を画像解析装置(日本アビオニクス社製)に取り込み、任意に選んだ100個の粒子の長径と短径との比の平均を求めた。

【0044】

引張せん断接着強さ: JIS K 6850に従い測定した。具体的には被着材として耐熱パイレックス(登録商標)ガラス(25mm \times 25mm \times 厚さ2.0mm)を用いて、接着部位を直径8mmとして、作成した組成物にて、2枚の耐熱パイレックス(登録商標)ガラスを貼り合わせ、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置により、365nmの波長の積算光量2000mJ/cm²の条件にて硬化させ、引張せん断接着強さ試験片を作成した。作成した試験片は、万能試験機を使用して、温度23 $^{\circ}$ C、湿度50%の環境下、引張速度10mm/minで引張せん断接着強さを測定した。

【0045】

剥離試験: 上記耐熱パイレックス(登録商標)ガラスに樹脂組成物を塗布し、支持体として青板ガラス(150mm \times 150mm \times 厚さ1.7mm)に貼り合わせた以外は上記と同様な条件で作成した組成物を硬化させ、剥離試験体を作成した。得られた試験体を、温水(80 $^{\circ}$ C)に浸漬し、耐熱パイレックス(登録商標)ガラスが剥離する時間を測定し、また剥離状態を観察した。

【0046】

10

20

30

40

50

【表 1】

(E) 成分	長短径比
G R - 2 0 0	0.90
G R - 6 0 0	0.92
G M - 1 0 0 5 - 1 0	0.89
G M - 5 0 4 7	0.88
S G P - 1 5 0 C	0.90
S G P - 1 4 0 C	0.93
S G P - 1 0 0 C	0.94
2 1 0 0 J P D	0.82
P E - 1 3 0	0.80
P P - 6 0 7 1	0.81
L S - L 1 0 0	0.96

10

20

【0 0 4 7】

【表 2】

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) 成分 (質量部)											
TE-2000	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(B) 成分 (質量部)											
M-140	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(C) 光重合開始剤 (質量部)											
BDK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(D) 成分											
IPA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(E) 成分											
GR-200	0.2	1	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
GR-600											
GM-1005-10											
GM-5047											
SGP-150C											
SGP-140C											
SGP-100C											
2100JPD											
PE-130											
重合禁止剤 (質量部)											
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接着力 (MPa)	12.3	11.1	10.2	9.8	13.1	10.8	10.6	12.5	13.7	9.4	10.2
80℃温水剥離時間 (分)	30	25	22	50	80	76	45	54	59	15	85
剥離状態*)	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状

*)フィルム：硬化した接着剤組成物がガラス表面より糊残りなくフィルム状に剥離

(実施例 2 ～ 16) 表 2、3 に示す種類の原材料を表 2、3 に示す組成で使用したこと以外は実施例 1 と同様にして組成物を作成した。得られた組成物について、実施例 1 と同様に引張せん断接着強さの測定及び剥離試験を行った。それらの結果を表 2、表 3 に示す。

【0049】

【表 3】

実施例 No.	12	13	14	15	16
(A) 成分 (質量部)					
TE-2000	20	20	20	20	20
R684	15	15	15	15	15
(B) 成分 (質量部)					
M-140	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25
(C) 光重合開始剤 (質量部)					
BDK	10	10	10	10	10
(D) 成分					
IPA	2	2	2	2	2
(E) 成分					
PP-6071	0.2				
LS-L100		0.1	0.5	1	5
重合禁止剤 (質量部)					
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接着強さ (MPa)	11.3	10.1	11.2	10.8	11.1
80℃温水剥離時間 (分)	32	60	83	72	66
剥離状態*)	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状	フィルム状

*)フィルム状：硬化した接着剤組成物がガラス表面より糊残りなくフィルム状に剥離

【0050】

(使用材料)

GR-600：平均粒子径 25 μ m 架橋ポリメタクリル酸メチル粒子 (根上工業社製アートパール GR-600)

GM-1005-10：平均粒子径 10 μ m 架橋ポリメタクリル酸メチル粒子 (ガンツ化成社製ガンツパール GM-1005-10)

GM-5047：平均粒子径 10 μ m 架橋ポリメタクリル酸ブチル粒子 (ガンツ化成社製ガンツパール GM-1005-10)

SGP-150C：平均粒子径 55 μ m 架橋ポリスチレン粒子 (綜研化学社製ケミスノー SGP-150C)

SGP-140C：平均粒子径 42 μ m 架橋ポリスチレン粒子 (綜研化学社製ケミスノー SGP-140C)

SGP-100C：平均粒子径 25 μ m 架橋ポリスチレン粒子 (綜研化学社製ケミスノー SGP-100C)

Z100JPD：平均粒径 147 μ m ポリエチレン粒子 (三井化学社製 Hi-Zex Z100JPD)

PE-130：平均粒径 12.5 μ m ポリエチレン粒子 (クラリアントジャパン社製 CAERIDUST PE-130)

PP-6071：平均粒径 20 μ m ポリプロピレン粒子 (クラリアントジャパン社製 CAERIDUST PP-6071)

10

20

30

40

50

LS-L100: 平均粒径 $10\ \mu$ 球状シリカ粒子 (トクヤマ社製 LS-L100)

【0051】

(比較例 1~5)

表 4 に示す種類の原材料を表 3 に示す組成で使用したこと以外は実施例 1 と同様にして組成物を作成した。得られた組成物について、実施例 1 と同様引張せん断接着強さの測定及び剥離試験を行った。それらの結果を表 4 に示す。

【0052】

【表 4】

比較例 No.	1	2	3	4	5
(A) 成分 (質量部) TE2000 R-684					
(B) 成分 (質量部) BZ IBX	40 60				30
その他成分 (質量部) 2-HEMA MTEGMA アクリロイルモルホリン		100	100	70 30	70
(C) 光重合開始剤 (質量部) BDK TPO	5	1.5	1.5	2.0	2.0
(D) 成分 (質量部) IPA	2				
重合禁止剤 (質量部) MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接着強さ (MPa)	17.5	2.0	2.0	8.4	12.3
80℃温水剥離時間 (分)	剥離せず	30	30	60	剥離せず
剥離状態**)		糊残り	糊残り	糊残り	

**) 糊残り: ガラスは剥離するが、硬化した接着剤組成物がガラス表面に残留

【0053】

(使用材料)

2-HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

IBX: イソボルニルメタクリレート (共栄社化学社製ライトエステル IBX)

BZ: ベンジルメタクリレート (共栄社化学社製ライトエステル BZ)

MTEGMA: メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート (新中村化学社製 NKエステル M-90G)

【0054】

(実施例 17) 実施例 1 の組成物を 200 mm 角のポリエチレンテレフタレート (以下、PET と略す) フィルムに塗布し、 $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の耐熱バイレックス (登録商標) ガラスを貼り合わせ、加圧 32 kg/cm^2 なるように分銅でガラスに一定荷重を 10 分間かけた後、実施例 1 と同様接着硬化させた。その後、PET フィルムを剥離させ、 150 mm 角のガラス上に硬化した組成物の 16 分割した任意の 16 カ所の膜厚をマイクロメーターにて測定をした。その結果を図 1 に示す。その結果、ほぼ一定の膜厚が得られることがわかった。

【0055】

(実施例 18) 実施例 1 の組成物を用いて $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の耐熱バイレ

ックス（登録商標）ガラスと実施例 1 で用いた青板ガラスをダミーガラスとして実施例 1 と同様に接着硬化させた。この接着試験体の耐熱バイレックス（登録商標）ガラス部分のみをダイシング装置を使用して 10 mm 角に切断した。切断中に耐熱バイレックス（登録商標）ガラスの脱落は発生せず、良好な加工性を示した。耐熱バイレックス（登録商標）ガラス部分のみを切断した接着試験体を 80℃の温水中に浸漬したところ、60分ですべて剥離した。また、その剥離した切断試験片を任意に 10 個取り出し、その切断試験片の裏面（樹脂組成物で仮固定した面）の各片を光学顕微鏡を用いて観察し、ガラスが欠けている箇所を最大幅を測定し、その平均値と標準偏差を求めた。その結果を、表 5 に示す。

【0056】

【表 5】

切断試験片 N.O.	切断試験片 10 個の裏面片の欠けの最大幅 (μm)										標準偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
実施例 18	54	44	45	41	52	56	39	45	47	46	5.2
比較例 6	44	51	70	52	47	42	49	50	59	51	7.6
比較例 7	80	93	75	103	84	92	76	99	109	118	13.7

10

20

30

40

(比較例 6) ホットメルト型接着剤(日化精工社製アドフィックス A)を 90℃に加熱し溶解させて、150mm×150mm×2mmの耐熱バイレックス(登録商標)ガラスと実施例 1 で用いた青板ガラスを接着させた。この接着試験体の耐熱バイレックス(登録商標)ガラス部分のみをダイシング装置を使用して 10mm 角に切断した。切断中に耐熱バイレックス(登録商標)ガラスの脱落は発生せず、良好な加工性を示した。その試験片を N-メチルピロリドン溶液に 1 日浸漬し、切断試験片を回収し、実施例 25 と同様に剥離した切断試験片を任意に 10 個取り出し、その切断試験片の裏面(ホットメルト型接着剤で仮固定した面)の各片を光学顕微鏡を用いて観察し、ガラスが欠けている箇所の最大幅を測定し、その平均値と標準偏差を求めた。その結果を、表 5 に示す。

【0058】

(比較例 7) UV 硬化型 P F E T 粘着テープを使用して 150mm×150mm×2mmの耐熱バイレックス(登録商標)ガラスを接着させた。この接着試験体の耐熱バイレックス(登録商標)ガラス部分のみをダイシング装置を使用して 10mm 角に切断した。その試験片の粘着テープ部分に紫外線を照射させることにより粘着力を低下させ、その切断試験片を回収した。その切断試験片を実施例 25 と同様に剥離した切断試験片を任意に 10 個取り出し、その切断試験片の裏面(粘着テープで仮固定した面)の各片を光学顕微鏡を用いて観察し、ガラスが欠けている箇所の最大幅を測定し、その平均値と標準偏差を求めた。その結果を、表 5 に示す。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明の組成物は、その組成故に光硬化性を有し、可視光または紫外線によって硬化し、その硬化体は切削水などに接触しても高い接着強度を維持できるので、部材の加工時にずれを生じ難く、寸法精度面で優れた部材が容易に得られるという効果が得られるし、更に、温水に接触することで接着強度を低下させ、部材間の或いは部材と治具との接合力を低下するので、容易に部材の回収ができる特徴があるので、光学レンズ、プリズム、アレイ、シリコンウエハ、半導体実装部品等の仮固定用接着剤として、産業上有用である。

【0060】

本発明の部材の仮固定方法は、前記特徴ある組成物を用いているので、従来技術に於いて必要であった有機溶媒を用いる必要がなく、またフィルム状に部材から回収できるので作業性に優れるという特徴があるので、産業上非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】実施例 17 に係る組成物の膜厚分布の測定結果を示す図。

10

20

30

【図 1】

硬化した組成物の膜厚(単位: μm)

68	68	70	71
74	66	72	68
72	74	71	69
68	70	71	69

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月28日(2005.7.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

これら従来技術の欠点を解決するために、水溶性ビニルモノマー等の水溶性化合物を含有する仮固定用の光硬化型もしくは加熱型接着剤が提案されている。しかし、これらの接着剤組成物では、水中での剥離性は解決されるのに対し、部品固定時の接着強度が低く、切削加工後の部材の寸法精度に乏しい課題があった。また、特定の親水性の高い(メタ)アクリレートの使用により接着性向上させるとともに、膨潤や一部溶解によって剥離性を向上させた仮固定用接着剤も提案されているが、切削加工時には、部品とブレードやダイヤモンドカッター等の切削治具との摩擦熱を発生するため大量の水で冷却させて行うため、上記の親水性の高い組成物では、切削時に硬化物が膨潤し柔軟になるため、より高い寸法精度に到達できないという問題があるし、剥離した部材に一部溶解した硬化物が糊残りするため、外観上問題となっている(特許文献1、2、3参照)。

【特許文献1】特開平6-116534号公報

【特許文献2】特開平11-71553号公報

【特許文献3】特開2001-226641号公報

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

C 0 9 J 11/04 (2006.01)

F I

C 0 9 J 11/04

テーマコード (参考)